

鄂尔多斯盆地东南部奥陶系马家沟组碳酸盐岩中 黄铁矿成因

刘丽红^{1,2}, 王春连³, 杜治利¹, 田亚¹, 陈夷¹

(1. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083; 2. 北京大学石油与天然气研究中心, 地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘要: 鄂尔多斯盆地东南部广泛发育黄铁矿, 通过对黄铁矿的矿物学特征、元素组成、硫同位素等的分析, 讨论和揭示了该黄铁矿的成因。岩石矿物学研究结果显示黄铁矿具有多种赋存形式, 呈零星或集合体充填于膏溶孔和溶蚀孔洞中, 或与层状硬石膏相伴生; 硫同位素地球化学分析结果显示, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $10.50\text{‰} \sim 24.00\text{‰}$ 之间, 平均值为 17.33‰ 。盆地东南部具备薄层硬石膏、高温驱动和充足的烃类气体等热化学硫酸盐还原作用发生的条件, 结合其产状证据认为黄铁矿形成于热化学硫酸盐还原作用。黄铁矿出现的地层中 Fe 含量较高, 介于 $3\,387.50 \times 10^{-6} \sim 23\,112.50 \times 10^{-6}$ 之间, 平均值为 $13\,233.33 \times 10^{-6}$, 为黄铁矿的形成提供了物质来源。盆地东南部多产低含 H_2S 天然气, 研究认为黄铁矿的形成是造成该地区 H_2S 含量较低的主要原因。

关键词: 鄂尔多斯盆地东南部; 马家沟组; 黄铁矿; 热化学硫酸盐还原作用; 低含硫化氢

中图分类号: P578.2⁺92; P588.24⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)05-0705-12

Genesis of pyrite in Ordovician Majiagou Formation carbonate in southeastern Ordos Basin

LIU Li-hong^{1,2}, WANG Chun-lian³, DU Zhi-li¹, TIAN Ya¹ and CHEN Yi¹

(1. Oil & Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100083, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University; Institute of Oil & Gas, Peking University, Beijing 100871, China; 3. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Pyrite is well developed in southeastern Ordos Basin, and occurs in anhydrite dissolved pores and karst caves, or is accompanied by anhydrite layers as dispersed grains or assemblages. The $\delta^{34}\text{S}$ values of the pyrite vary in the range of $10.50\text{‰} \sim 24.00\text{‰}$, 17.33‰ on average, indicating its thermochemical sulfate reduction (TSR) origin. The basic condition for TSR is thin layer of anhydrite, high temperature and abundant hydrocarbon, which is all qualified in southeastern Ordos Basin. In combination with its modes of occurrence, the well-developed pyrite accompanied with anhydrite dissolution is considered to be the product of TSR. The formation with the existence of pyrite has high content of Fe, ranging from $3\,387.50 \times 10^{-6}$ to $23\,112.50 \times 10^{-6}$, averagely $13\,233.33 \times 10^{-6}$, which provided material source for the formation of pyrite. However, the H_2S concentration is low in the Ordovician carbonate, which was probably caused by the precipitation of pyrite.

收稿日期: 2019-04-20; 修订日期: 2019-07-26; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(41802173); 中国地质调查局调查项目(DD20190106, DD20190708, DD20190090, DD20190117)

作者简介: 刘丽红(1982-), 女, 工程师, 油气储层地质学, E-mail: liulihong713@163.com; 通讯作者: 王春连(1983-), 男, 副研究员, 主要从事矿床学方面的研究, E-mail: wangchunlian312@163.com。

Key words: Southeastern Ordos Basin; Majiagou Formation; pyrite; thermochemical sulfate reduction; low H_2S concentration

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41802173); Project of China Geological Survey (DD20190106, DD20190708, DD20190090, DD20190117)

黄铁矿(FeS_2)是地壳中最常见的一种硫化物矿物,它既可以产于热液环境,也可以产于低温成岩环境。在厌氧环境下,有机质参与缺氧硫酸盐还原过程,作为电子受体的硫酸盐在此过程中被还原,产生的 H_2S 与沉积物中活性铁质矿物作用,形成铁的单硫化物,最后转变成黄铁矿(王平康等, 2014)。黄铁矿通常呈不同的形态产出,如丝状、条状、管状、有孔虫状、草莓状以及立方体形状(Cavagna *et al.*, 1999; Sassen *et al.*, 2004; Jørgensen *et al.*, 2004),不同形态黄铁矿代表不同的成岩环境,如草莓状黄铁矿通常代表一种早期沉积强还原环境。也有学者利用黄铁矿形态判断有机质类型,如以立方体、八面体单晶组成的“球体”为主的黄铁矿标志着腐泥型干酪根,以五角十二面体单晶组成的“球体”标志着腐殖型干酪根,两者兼有则为混合型干酪根(林禾杰等, 1983)。黄铁矿的不同形貌特征可以标示不同成岩作用阶段的地球化学环境的还原性。

鄂尔多斯盆地东南部奥陶系马家沟组中广泛发育黄铁矿,前人报道黄铁矿出现的地层多为高含 H_2S 地层,如塔里木盆地塔北隆起阿克库勒凸起(朱东亚等, 2010)、四川盆地东北部高含 H_2S 气藏(黄思静等, 2007a; 刘全有等, 2014)等。然而,鄂尔多斯盆地气藏主要为低含硫天然气,盆地东南部宜参1井仅在2 823.70 m处有臭鸡蛋气味的气体产生,前人研究认为鄂尔多斯盆地硫酸盐还原作用并不发育(代金友等, 2008),那么盆地东南部广泛发育的黄铁矿又来源于何处,其主要形成机制是什么?本文拟通过分析黄铁矿矿物学和硫同位素组成特征,揭示鄂尔多斯盆地地下古生界碳酸盐岩成岩演化过程中的流体活动特征。

1 区域地质背景

研究区位于鄂尔多斯盆地东南部宜川-黄龙地区,跨越陕北斜坡和渭北隆带两大构造单元,局部地区穿过晋西挠褶带(图1)。研究层位为奥陶系马家沟组,受周期性海平面变化影响,马家沟组沉积期发育海侵-海退旋回性沉积,其中,马一、马三、马五段

海平面相对下降,代表以蒸发岩沉积为主夹白云岩的海退沉积旋回;马二、马四、马六期海平面相对上升,代表以碳酸盐岩沉积为主的海侵沉积旋回(杨华等, 2011)。马家沟组马五段时期又是一次振荡型海退期,在马五内部形成了海侵-海退旋回控制的多层膏盐岩-碳酸盐岩的互层状沉积,其中,马五_{1~4}、马五₆、马五₈、马五₁₀为海退期沉积,岩性以蒸发岩为主,马五₅、马五₇、马五₉为夹在蒸发岩层序中的短期海侵沉积,以碳酸盐岩沉积为主(包洪平等, 2004)。受加里东运动影响,鄂尔多斯盆地经历了长达1.5亿年的沉积间断,盆地总体缺失晚奥陶世至早石炭世沉积,因处于浅海环境,主要沉积类型为碳酸盐岩(付金华等, 2001; 侯方浩等, 2003)。由于受到风化剥蚀作用和淋滤作用,发育风化壳溶蚀孔洞缝,构成奥陶系储层空间(王高平等, 2013)。宜参1井位于

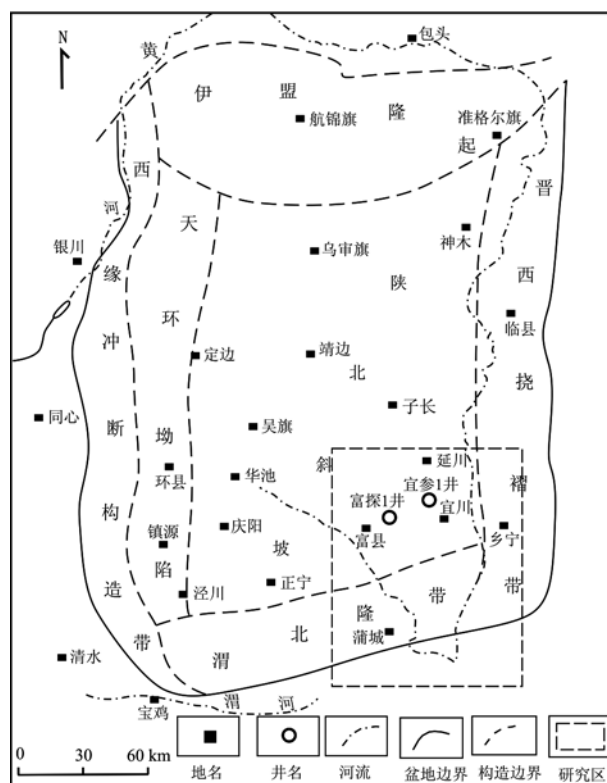


图1 鄂尔多斯盆地构造单元划分简图(据何自新, 2003)

Fig. 1 Structure map of Ordos Basin and the study area
(after He Zixin, 2003)

鄂尔多斯盆地东南部,该井于奥陶系风化壳储层内获得日产 $3.7 \times 10^4 \text{ m}^3$ 天然气,产出层位位于奥陶系马家沟组马五₁ 和马五₄ 亚段。

2 样品与方法

样品主要产自鄂尔多斯盆地东南部宜参1井,采样深度范围为2 633.36 ~ 3 128.7 m,涵盖了马家沟组马一到马五段全部地层,采样位置及层位见图1

和图2。52块样品分成3份:一份磨制成岩石薄片用于观察黄铁矿的产状及发育特征,并进行扫描电镜和能谱分析;一份制成粉末用于测试孔洞充填物与围岩基质 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素特征;一份磨制成包裹体薄片用于进行流体包裹体测试。将剩余含有黄铁矿的样品破碎后,粉碎至60~80目,在双目镜下挑选出14块黄铁矿样品用于硫同位素组成测试。

$\delta^{34}\text{S}$ 同位素测定在核工业北京地质研究院进行,检测依据DZ/T0184.15-1997《硫酸盐中硫同位

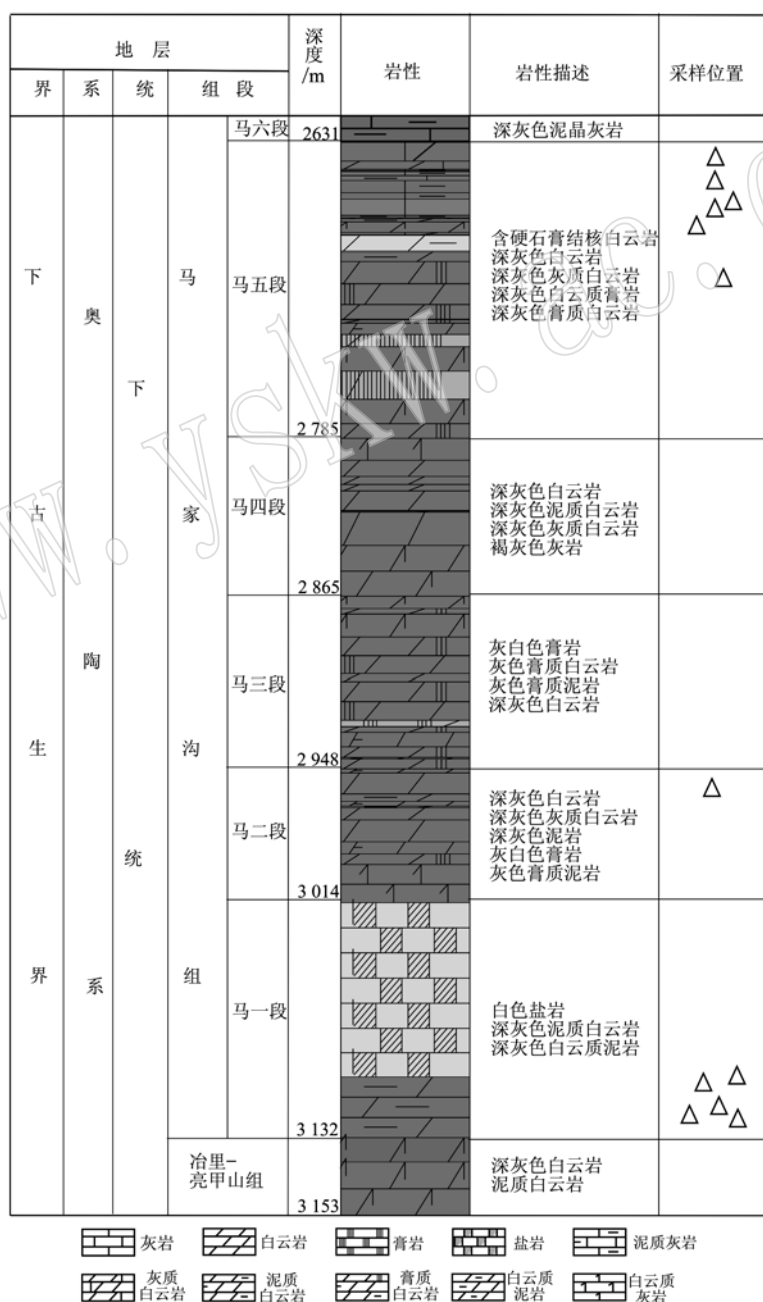


图2 鄂尔多斯盆地东南部奥陶纪地层柱状图(修改自田亚等, 2017)

Fig. 2 Diagram of Ordovician strata in the southeast of Ordos Basin (modified after Tian Ya *et al.*, 2017)

素组成的测定》的标准和方法,采用的仪器为 Delta v plus。扫描电镜和能谱分析在中国石油大学(北京)蔡司实验室完成。围岩基质 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析在中国石化中原油田分公司进行,检测仪器为 KIEL IV 碳酸盐自动前处理装置和 MAT253 在线测试,检测依据 SY/T5238-2008《有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法》。孔洞充填物流体包裹体分析在核工业北京地质研究院完成,检测仪器为 7035LINKAM THMS600 型冷热台。天然气组分及同位素组成在中科院兰州油气资源研究中心地球化学分析测试部完成。扫描电镜和能谱分析在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室完成,采用的是蔡司(Zeiss)生产的 Melin 型扫描电镜和布鲁克(Bruker)

生产的 XFlash6130 型能谱仪,加速电压为 15 ~ 20 kV,束流 10 nA,工作距离(聚焦距离)为 10 mm,用背散射电子(BSE)成像进行矿物成分观察和 EDS 进行矿物元素成分分析。

3 结果

3.1 黄铁矿的赋存形式

鄂尔多斯盆地东南部地层中黄铁矿有多种赋存形式:一种单晶以立方体或五角十二面体聚形为主,晶面无条纹,呈零星或集合体斑块状分布(图 3a、3b),黄铁矿晶体在反射光下呈现典型的星点状金黄色金属光泽(图 3a、3c);另一种与白云石、方解石组

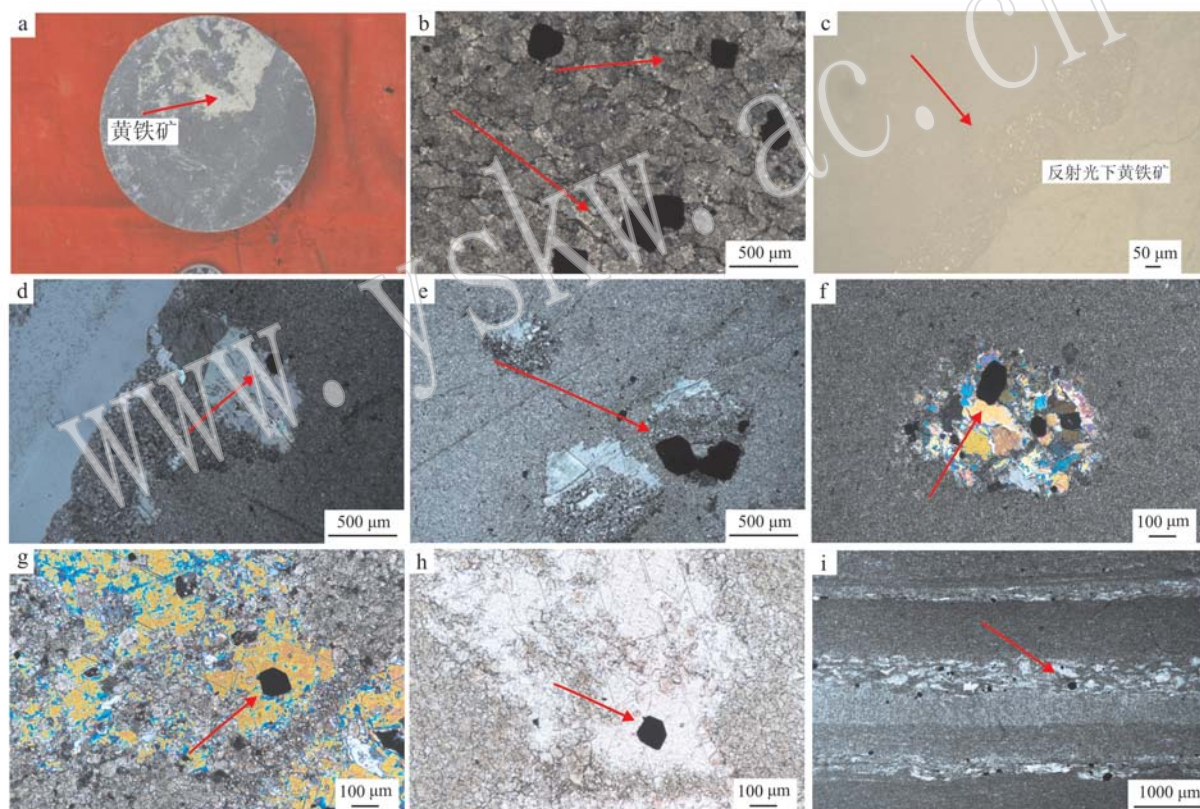


图3 盆地东南部宜参1井奥陶系马家沟组黄铁矿发育特征

Fig. 3 Pyrite occurrence modes in Ordovician Majiagou Formation of Yican 1 well in southeastern Ordos Basin

a—含泥质泥晶白云岩,层面分布黄铁矿,呈现金黄色金属光泽,3 126 m, 马五₁; b—泥微晶灰岩,黄铁矿立方体晶形完好,2 646 m(-), 马五₁²; c—泥晶白云岩,反射光下黄铁矿呈金黄色金属光泽,2 642 m, 马五₁²; d—含硬石膏结核泥粉晶白云岩,黄铁矿与方解石、白云石共生, 2 642.5 m, 马五₁²; e—含硬石膏结核泥粉晶白云岩,黄铁矿分布于膏溶孔底部,2 642.5 m, 马五₁²(+); f—细晶灰岩,黄铁矿与硬石膏结核相伴生,2 967.3 m, 马二段(+); g—泥晶白云岩,硬石膏溶蚀孔洞,硬石膏显示不同干涉色,2 951.5 m, 马二段(+); h—球粒状黄铁矿, 2 951.5 m, 马二段(-); i—含膏质泥晶白云岩,黄铁矿沿硬石膏层面分布,3 120.1 m, 马一段(+)

a—argillaceous micritic dolomite, pyrite occurring in layer with golden yellow metal luster, 3 126 m, member Ma5₁; b—micrite limestone, pyrite occurring in cube shape, 2 646 m, member Ma5₁²(-); c—micritic dolomite, pyrite showing golden yellow metal luster in reflected light, 2 642 m, member Ma5₁²(-); d—anhydrite nodules-bearing micrite dolomite, pyrite filling pores along with calcite and dolomite, 2 642.5 m, member Ma5₁²(+); e—anhydrite nodules-bearing micrite dolomite, pyrite occurring on the bottom of anhydrite dissolved pores, 2 642.5 m, member Ma5₁²(+); f—fine grained limestone, pyrite occurring along with anhydrite nodules, 2 967.3 m, member Ma2(+); g—micrite dolomite, anhydrite dissolved vugs, anhydrite showing different interference colors, 2 951.5 m, member Ma2(+); h—pyrite occurring in cube shape, 2 951.5 m, member Ma2(-); i—anhydrite-bearing micrite dolomite, pyrite occurring along layers, 3 120.1 m, member Ma1(+)

合充填于膏溶孔中,呈立方体晶形或球粒状(图3d、3e、3f)分布于膏溶孔下部;或者出现在较大的硬石膏溶蚀孔洞中(图3g、3h)以及与层状硬石膏相伴生(图3i)。

3.2 扫描电镜及能谱分析特征

沉积物中黄铁矿通常有两种基本形态:球粒状集合体和立方体状集合体。球粒状集合体包括圆球形集合体和草莓状集合体,其成因通常被认为与古

细菌和细菌作用有关(Chen *et al.*, 2006; 陈祈等, 2007),为微生物成因。本次扫描电镜(SEM)观察显示,黄铁矿呈立方体或五角十二面体状,大小在10~100 μm 之间,不同于还原环境中形成的草莓状黄铁矿,一般认为,立方体黄铁矿为无机成因(陈祈等, 2008)。能谱分析结果显示了S和Fe元素的峰形,具典型的黄铁矿能谱图特征(图4),进一步证实该矿物为黄铁矿。

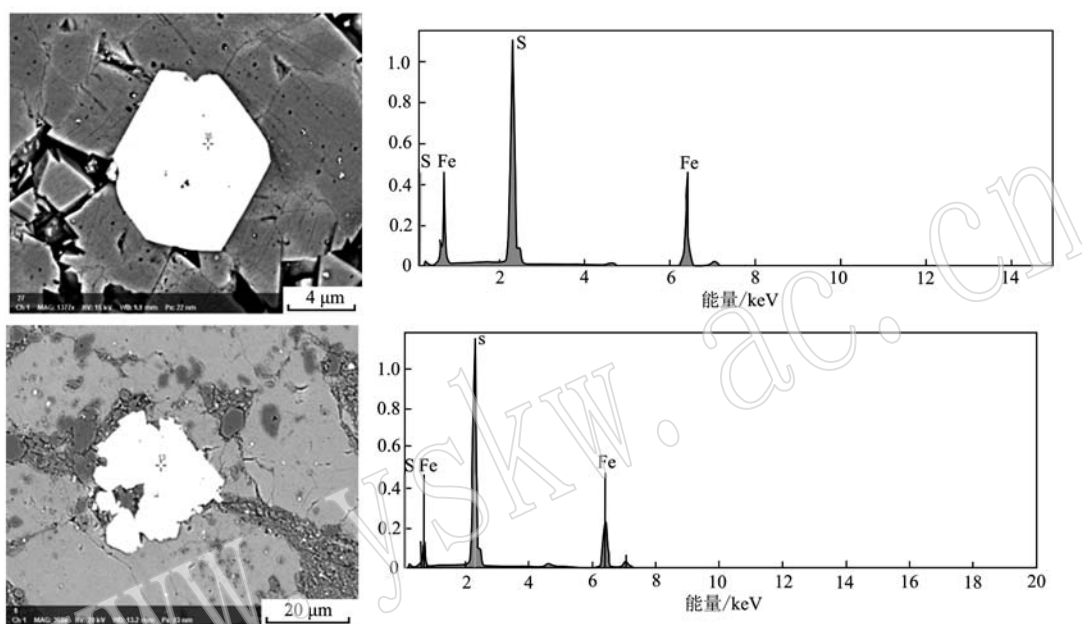


图4 盆地东南部宜参1井奥陶系马家沟组黄铁矿扫描电镜及能谱分析结果

Fig. 4 SEM and EDS analytical result of pyrite in Ordovician Majiagou Formation of Yican 1 well in southeastern Ordos Basin

3.3 硫同位素地球化学特征

黄铁矿的硫同位素地球化学特征见表1。从表中可以看出,硫同位素值分布范围较大,除108号样品值为负值以外,其他样品硫同位素值均为正值,介于10.50‰~24.00‰之间,平均值为17.33‰。黄铁矿多出现在泥粉晶白云岩中,且黄铁矿出现的地层中元素Fe含量通常较高,介于 $3\ 387.50 \times 10^{-6}$ ~ $23\ 112.50 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 $13\ 233.33 \times 10^{-6}$ 。

4 讨论

4.1 黄铁矿的成因

黄铁矿通常由 Fe^{2+} 与 S^{2-} 反应生成, Fe^{2+} 主要来自碳酸盐岩中的泥质或者含铁的碎屑矿物(Cai *et al.*, 2001),因此在研究区黄铁矿多出现在泥晶白云岩或含泥质泥晶白云岩中。地层中Fe、Mn含量较高,说明受开放条件下大气淡水影响较大(刘丽红

等, 2010, 2017),且较高的Fe含量为黄铁矿的形成提供了物质来源。 S^{2-} 来源包括深部岩浆火山作用(Christof *et al.*, 2018)、有机质的脱硫作用(Lubna *et al.*, 2018)、细菌硫酸盐还原作用(BSR)(王宁, 2011; 张鑫等, 2015)或热化学硫酸盐还原作用(TSR)(朱东亚等, 2010)。

研究区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于10.50‰~24.00‰之间,平均值为17.33‰,而深部岩浆火山作用形成的 $\delta^{34}\text{S}$ 值多介于-5.6‰~5.5‰之间(孟祥金等, 2006),且鄂尔多斯盆地处于稳定的克拉通环境,基本排除了火山喷发成因的可能。BSR作用形成的黄铁矿通常具有较负的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,介于-42.7‰~-5‰之间(郑永飞等, 2000; Pierre *et al.*, 2000),且BSR通常发生在盐度较低、严格缺氧的浅埋藏环境(朱东亚等, 2010)。盆地东南部黄铁矿多出现在深度2 600 m以下,与BSR发生的深度不符,根据研究区酸盐孔洞充填方解石包裹体冰点温度测定成岩流体

表1 盆地东南部宜参1井黄铁矿产出层地球化学分析结果

Table 1 Geochemical analytical result of pyrite in Yican 1 well in southeastern Ordos Basin

样品编号	深度/m	层位	岩石类型	黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	基质 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	基质 $\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	基质 $w(\text{Fe})/10^{-6}$	基质 $w(\text{Mn})/10^{-6}$
71	2 634.7	马五 ₁	泥晶白云岩	11.90				
72	2 634.9	马五 ₁	泥晶白云岩	18.80				
83	2 637.4	马五 ₁	泥晶白云岩	11.10	-10.28	-10.62	15 200.00	115.72
85	2 638.7	马五 ₁	泥晶白云岩	20.00	-4.39	-10.44	8 362.50	156.48
108	2 646.6	马五 ₁	泥-微晶灰岩	-7.6	-1.44	-9.77	8 312.50	224.88
122	2 677.5	马五 ₄	泥晶白云岩	10.50	-0.86	-8.69	13 950.00	99.42
249	2 954.5	马二	微晶白云岩	15.10	-0.46	-8.74	3 387.50	85.24
308	3 122.2	马一	泥晶白云岩	24.00	-3.25	-7.84	17 450.00	139.44
314	3 123.8	马一	灰质泥晶白云岩	22.90	-3.92	-8.07	19 412.50	257.64
320	3 125.8	马一	含泥质泥晶白云岩	19.00	-4.90	-8.02	23 112.50	258.48
321	3 126.2	马一	含泥质泥晶白云岩	17.00				
329	3 128.8	马一	泥晶白云岩	20.30	-0.90	-7.50	9 912.50	410.52
	最大值			24.00	-0.46	-7.50	23 112.50	410.52
	最小值			10.50	-10.28	-10.62	3 387.50	85.24
	平均值			17.33	-3.38	-8.85	13 233.33	194.20

碳的盐度在 15.47% 以上, 平均值为 19.91%, 已不利于细菌的生长。塔里木盆地 TSR 成因黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 11.2‰ ~ 31.3‰ 之间(朱东亚等, 2010), 与研究区内黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近, 因此, 盆地东南部黄铁矿最为可能的成因是 TSR 作用。

4.2 TSR 反应的基本条件

TSR 反应所需的基本条件是硬石膏层、充足的烃类气体和较高的温度等, 反应方程式: $n \text{CaSO}_4 + \text{C}_n \text{H}_{2n+2} \rightarrow n \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + (n-1)\text{S} + n \text{H}_2\text{O}$ 。鄂尔多斯盆地东南部马五段时期处于含硬石膏结核云坪相带, 硬石膏地层广泛发育。受周期性海平面变化影响, 马五段内部也发育一套碳酸盐-蒸发岩互层状地层, 因此, 研究区完全满足 TSR 反应的硬石膏条件。

岳长涛等(2003)通过实验证实硬石膏固体与甲烷气体在 650℃ 下才能反应, 这样高的温度在地层中很难达到。蔡春芳等(2005)通过热力学计算得出结论, 在 200℃ 条件下还原 10% 的硫酸盐需要 10^{17} 年, 从地质时间考虑是无意义的。Worden 等(2000)研究发现, 整个气层都可发现元素硫和方解石交代硬石膏现象, 说明都发生了 TSR 反应, 这归因于气藏中的残余水, 因此认为硬石膏固体与甲烷气体在地质体中不能直接发生反应。TSR 发生在水溶液中, 反应的速率受控于硬石膏的溶解速率。鄂尔多斯盆地产水井主要分布在西北部, 产气井主要分布在东南部, 汽水同产井介于二者之间, 呈北东向条带分布,

跨度达 200 km(代金友等, 2011)。长庆气田马五₁ 地层水具有浓度高、正变质程度深的特点, 最大矿化度比海水浓缩了 6.58 倍, 水型主要为 CaCl_2 型, 少数为硫酸钠型, 这可能与邻近地层中膏盐的溶解有关(徐国盛等, 2000), 这些高矿化度的地层水已进入水文完全交替停止带, 封闭条件好, 因此, 地层中不乏溶解于水的 CaSO_4 。

热化学硫酸盐还原反应的另一重要条件是高温, 已确定的 TSR 的最低反应温度是 127℃(Machel, 2001), 只有在温度超过 175℃ 才能在实验室完成 TSR 反应(Toland, 1960), 而只有在温度超过 250℃ 时才能用实验方法再现地质过程中的反应速度(Goklhaber and Orr, 1995)。根据地表温度 25℃、地温梯度 3℃/100 m 计算, 埋深超过 3 000 m 以上才能发生 TSR 反应。鄂尔多斯盆地奥陶系在中生代晚期的地温梯度可达 3.3 ~ 4.1℃/100 m(侯路等, 2005), 且在加里东期抬升剥蚀以后处于先沉降再抬升的过程, 最大埋藏深度位于晚侏罗到早白垩世时期, 埋藏深度可达 5 000 m(图 5), 最高地层温度可达 180℃, 因此, 达到了 TSR 所需的温度条件。

反应还需要有充足的烃类气体。盆地东南部有 8 口井获得了油气发现, 产量最高的钻井宜参 1 井日产油气 $3.7 \times 10^4 \text{ m}^3$, 各层都有烃类气体产生, 且产生的气体中重烃气体比例较低(表 2)。研究认为, 120℃ 时, 甲烷与石膏反应活化能 42.74 kJ/mol, 乙烷为 102.01 kJ/mol, 丙烷为 -159.81 kJ/mol, 丁烷

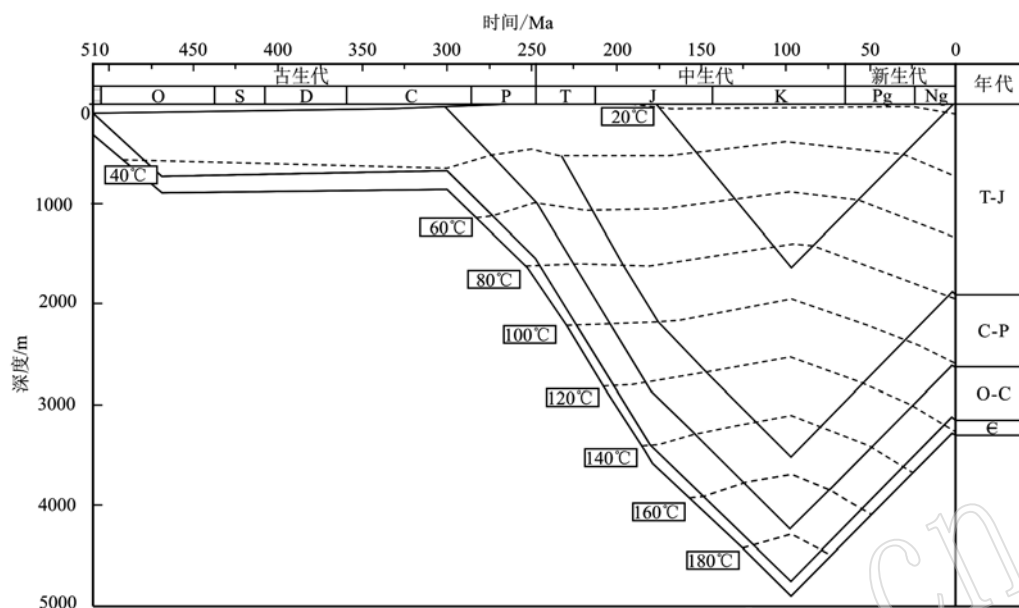


图5 鄂尔多斯盆地东南部埋藏史图(修改自任战利等, 1994, 1996)

Fig. 5 The burial history diagram since Ordovician in Ordos Basin (modified after Ren Zhanli *et al.*, 1994, 1996)

为 -216.64 kJ/mol , 活化能越小, 反应越易进行(杜春国, 2007)。因此在 TSR 反应过程中, 重烃类气体优先参与反应, 反应生成的气体通常干燥系数较高, 国内含硫化氢油气藏的天然气干燥系数分布范围为

$0.8080 \sim 0.9996$ (朱光有等, 2005)。宜参 1 井天然气组分干燥系数为 99.5% , 说明重烃类气体已经优先发生反应。

表2 宜参1井天然气组分及同位素分析数据

‰

Table 2 Natural gas composition and its isotope data of Yican 1 well

序号	分析项目	样量/ μL	CH_4	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	He	N_2	Ar	备注
1	碳同位素	20	-29.4	2.2	-36.0	-	-	-	-	PDB, $\pm 0.5\text{‰}$
		200	-29.3	1.8	-36.1	-24.1	-	-	-	
2	氢同位素	20	-166	-	-	-	-	-	-	V-SMOW, $\pm 5\text{‰}$
3	组分	1 000	84.02	13.68	0.39	0.028	0.048	1.83	0.003	体积分数, $\pm 1\%$

4.3 黄铁矿 TSR 成因存在的证据

盆地东南部已具备了 TSR 反应所需的基本条件, 那么反应是否确实发生? 通过镜下薄片观察发现, 黄铁矿的出现通常与硬石膏的溶解相伴生, 且大多分布在膏溶孔的底部, 有时与方解石、白云石和石英的矿物共同充填膏溶孔(图 3d、3e、3f), 有时呈零星状分散在膏溶孔周围(图 3g、3h), 还有些黄铁矿晶体沿硬石膏层顺层分布(图 3i), 说明这些黄铁矿的生成与硬石膏的溶解有关。碳、氧同位素分析结果显示, 膏溶孔充填的方解石通常具有较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 其中 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-7.56\text{‰} \sim -2.70\text{‰}$ 之间, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $-15.58\text{‰} \sim -8.96\text{‰}$ 之间, 较围岩

基质明显偏负(图 6)。较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能受到了埋藏条件下高温的影响(黄思静等, 2007b), 而较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能受到了有机质来源的碳影响(朱光有等, 2005), 因此这些去膏化方解石较轻的碳同位素组成, 可作为 TSR 存在的证据。

然而, 盆地东南部宜参 1 井天然气组分分析结果显示, 所生成的 CO_2 含量较高, 达 13.68% , 且所生成的 CO_2 中 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素值明显偏正(表 2), 说明这些 CO_2 并非来源于 TSR 反应, 而是来源于地层中碳酸盐矿物的溶解(刘全有等, 2009, 2015)。这与鄂尔多斯盆地的埋藏史有关。如上所述, 鄂尔多斯盆地存在一个先沉降后抬升的过程(图 5), 在地层

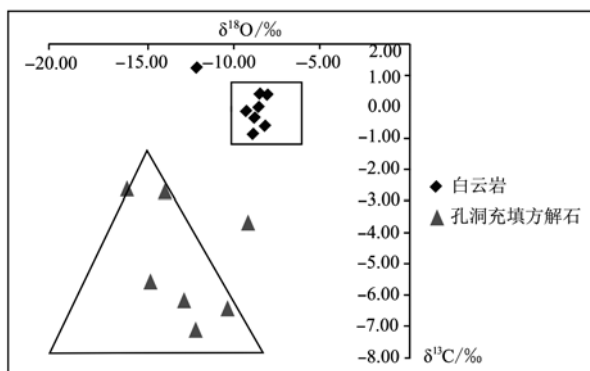


图6 盆地南部马家沟组孔洞充填物与围岩基质碳氧同位素关系图

Fig. 6 The relationship diagram of C-O isotope composition of minerals filling pores and matrix dolomite

沉降过程中,随着地层温度的升高,孔隙流体中的碳酸盐矿物趋于沉淀,充填堵塞表生岩溶期形成的孔隙,而在随后的构造抬升过程中,根据碳酸盐的倒退溶解模式(黄思静等,2008,2010;Liu *et al.*, 2017),碳酸盐矿物发生溶解,所生成的 CO_2 进入到地层中,因此造成钻井中 CO_2 具有明显偏正的 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素组成。

4.4 低含硫化氢天然气成因

四川盆地是中国目前含硫化氢天然气最富集的地区(朱光有等,2005;马永生等,2007)。一般认为高含硫化氢气田的硫化氢是硫酸盐热化学还原作用形成的(Cai *et al.*, 2003;朱光有等,2005;Hao *et al.*, 2015)。塔里木盆地和田河气田为微含硫化氢的天然气,含量在0.02%~0.20%之间,平均0.14%(秦胜飞等,2005),但最近在塔中奥陶系部分井段(塔中83井、塔中823井等)发现硫化氢含量较高,在气体组分中占1%~3%,其他奥陶系和寒武系天然气都或多或少含有硫化氢。鄂尔多斯盆地硫化氢主要分布在靖边气区下古生界奥陶系马家沟组气藏中,硫化氢含量一般小于0.1%(陈安定等,2009),最高达到0.4%,一般在天然气中占0.014%~0.098%,平均为691 mg/m^3 ,属于低含至微含硫化氢天然气,在其他石炭-二叠系砂岩储层中的天然气几乎不含硫化氢。宜参1井仅在埋深2 823.7 m地层中发现 H_2S 气体,含量仅为22 mg/m^3 。前人研究(代金友等,2008)认为,低含硫化氢主要与地层水较少有关,认为地层水才是TSR反应的关键,然而,这与地层中广泛分布的黄铁矿并不相符。本文认为,地层中含量较高的贱金属消耗了反应生成的

H_2S ,是天然气组分中 H_2S 含量较低的主要原因。

如上所述,黄铁矿出现的地层中Fe含量通常较高,平均值为 $13\ 233.33 \times 10^{-6}$,当TSR所生成的 H_2S 与 Fe^{2+} 接触时可迅速发生反应,反应方程式为: $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$ 。当二价金属离子 Fe^{2+} 与 S^{2-} 接触时,数秒到数分钟内就可以形成金属硫化物, H_2S 则马上因金属硫化物的沉淀而减少。提供贱金属的速度有多快, H_2S 减少的速度就有多快,提供贱金属的时间有多长, H_2S 减少的时间就有多长,反应方程式如上(黄思静,2007a)。地层中较高的Fe含量将TSR反应生成的 H_2S 消耗殆尽,因此,地层中广泛存在的黄铁矿才是硫化氢含量较低的主要原因。

5 结论

鄂尔多斯盆地东南部广泛发育黄铁矿,且黄铁矿多与硬石膏的溶解相伴生,盆地东南部具有丰富的石膏层发育,且埋藏地温较高,并且有烃类气体产生,具备TSR反应的基本条件。与黄铁矿相伴生的孔洞通常具有较负的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素组成,通过黄铁矿的硫同位素测定、围岩基质和孔洞充填方解石碳、氧同位素测定及流体包裹体盐度分析认为,这些黄铁矿是TSR成因。地层中较高的Fe含量为黄铁矿的生成提供了物质基础,同时也是造成鄂尔多斯盆地东南部 H_2S 含量较低的主要原因。

致谢 本文野外地质工作期间得到了中国地质调查局油气资源调查中心赵省民主任的大力支持,北京大学蒋启财博士和刘红光博士等在样品处理过程中给予了较大帮助,审稿专家给论文提出了许多建设性的意见,在此一并致谢!

References

- Bao Hongping, Yang Chengyun and Huang Jiansong. 2004. "Evaporation drying" and "Reinfluxing and redissolving"—A new hypothesis concerning formation of the Ordovician evaporates in eastern Ordos Basin [J]. *Journal of Palaeogeography*, 6(3): 279~288(in Chinese with English abstract).
- Cai C F, Hu W S and Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambrian-Ordovician carbonates in Central Tarim[J]. *Ma-*

- rine and Petroleum Geology, 18: 729 ~ 741.
- Cai Chunfang and Li Hongtao. 2005. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: A review[J]. Advances in Earth Sciences, 20(10): 1 100 ~ 1 105(in Chinese with English abstract).
- Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, *et al.* 2003. Thermochemical sulfate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. Chemical Geology, 202: 39 ~ 57.
- Cavagna S, Clari P and Martire L. 1999. The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: Geological evidence from Monferrato (Tertiary, NW Italy)[J]. Sediment Geol., 126: 253 ~ 270.
- Chen Anding, Li Jianfeng and Dai Jinyou. 2009. Geological condition of generating hydrogen sulphide[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 14(4): 24 ~ 34(in Chinese with English abstract).
- Chen D F, Feng D, Su Z, *et al.* 2006. Pyrite crystallization in deep carbonates at gas vent and hydrate site[J]. Materials Science and Engineering C (Biomimetic and Supra molecular Systems), 26: 602 ~ 605.
- Chen Qi, Wang Jiasheng, Li Qing, *et al.* 2007. Research progresses of-sulfur isotope in marine gas hydrate geological system[J]. Geoscience, 21(1): 111 ~ 115(in Chinese with English abstract).
- Chen Qi, Wang Jiasheng, Wei Qing, *et al.* 2008. Study on the authigenic pyrites and their sulfur stable isotopes in recovered sediments during IODP 311 Expedition[J]. Geoscience, 22(3): 402 ~ 406(in Chinese with English abstract).
- Christof Kusebauch, Marcus Oelze and Sarah A Gleeson. 2018. Partitioning of arsenic between hydrothermal fluid and pyrite during experimental siderite replacement[J]. Chemical Geology, 500: 136 ~ 147.
- Dai Jinyou, He Shunli and Chen Anding. 2008. The generation of low sulfgas of Jingbian gas field[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 30(4): 43 ~ 46(in Chinese with English abstract).
- Dai Jinyou, Wang Leilei, Li Jianting, *et al.* 2011. Gas and water distribution and analysis of water production types in western Sulige gas field[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 18(2): 69 ~ 73.
- Du Chunguo, Hao Fang, Zou Huayao, *et al.* 2007. Effect of thermochemical sulfate reduction upon carbonate gas reservoir: An example from the northeast Sichuan Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 81(1): 119 ~ 126(in Chinese with English abstract).
- Fu Jinhua and Zheng Congbin. 2001. Evolution between North China Sea and Qilian Sea of the Ordovician and the characteristics of lithofacies-paleogeography in Ordos Basin [J]. Journal of Palaeogeography, 3(4): 25 ~ 34(in Chinese with English abstract).
- Goldhaber M B and Orr W L. 1995. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S [A]. Vairavamurthy M A and Schoonen M A. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur (ACS Symposium Series 612) [C]. Washington D C: American Chemical Society.
- Hao Fang, Zhang Xuefeng, Wang Cunwu, *et al.* 2015. The fate of CO₂ derived from thermochemical sulfate reduction (TSR) and effect of TSR on carbonate porosity and permeability, Sichuan Basin, China [J]. Earth-Science Reviews, 141: 154 ~ 177.
- He Zixin. 2003. The Evolution and Petroleum of Ordos Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press (in Chinese with English abstract).
- Hou Fanghao, Fang Shaoxian, Dong Zhaoxiong, *et al.* 2003. The developmental characters of sedimentary environments and lithofacies of Middle Ordovician Majiagou Formation in Ordos Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 21(1): 106 ~ 112(in Chinese with English abstract).
- Hou Lu, Hu Jun and Tang Jun. 2005. Distribution and genesis of hydrogen sulfide in giant carbonate gas fields of China [J]. Acta Petrologica Sinica, 26(3): 26 ~ 32(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Gong Yechao, Huang Keke, *et al.* 2010. The influence of burial history on carbonate dissolution and precipitation: A case study from Feixianguan Formation of Triassic, NE Sichuan and Ordovician carbonate of northern Tarim Basin [J]. Advances in Earth Science, 25(4): 381 ~ 389(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Qing Hairuo, Hu Zuwei, *et al.* 2007a. Influence of sulfate reduction on diagenesis of Feixianguan carbonate in Triassic, NE Sichuan Basin of China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 25(6): 815 ~ 824(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Qing Hairuo, Hu Zuwei, *et al.* 2007b. Closed-system dolomitization and the significance for petroleum and economic geology: An example from Feixianguan carbonates, Triassic, NE Sichuan Basin of China [J]. Acta Petrologica Sinica, 23(11): 2 955 ~ 2 962(in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Wang Chunmei, Huang Peipei, *et al.* 2008. Scientific research frontiers and consideration questions of carbonate diagenesis [J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 35(1): 1 ~ 10(in Chinese with English abstract).
- Jørgensen B B, Böttcher M E, Luschen H, *et al.* 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 68: 2 095 ~ 2 118.
- Lin Hejie and Chen Lihua. 1983. The discussion on significance of authigenic spheres pyrite using scanning electron microscopy [J]. Science in China: Series B, 1: 56 ~ 64(in Chinese with English abstract).

- stract).
- Liu Lihong, Du Xiaodi, Xu Shouli, *et al.* 2017. Characteristics and formation of the Cambrian dolomite in Middle South Sichuan Basin, China[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 47(3): 775 ~ 784(in Chinese with English abstract).
- Liu Lihong, Huang Sijing, Wang Chunlian, *et al.* 2010. Cathodoluminescence zonal texture of calcite cement in carbonate rock and its relationship with trace element composition: A case of Ordovician carbonate rock of Tahe Oilfield, Tarim Basin[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 15(1): 55 ~ 60(in Chinese with English abstract).
- Liu Lihong, Wang Chunlian, Wang Daming, *et al.* 2017. A new example of retrograde solubility model for carbonate rocks[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), 91(3): 1 145 ~ 1 146.
- Liu Quanyou, Jin Zhijun, Gao Bo, *et al.* 2009. Origin of source gas in the Northeastern Sichuan Basin and fate action of thermochemical sulfate reduction(TSR) to natural gas[J]. Acta Geologica Sinica, 83(8): 1 195 ~ 1 202(in Chinese with English abstract).
- Liu Quanyou, Jin Zhijun, Liu Wenhui, *et al.* 2015. TSR impact on abnormal carbon and hydrogen stable isotope in sour natural gas from marine carbonate gas fields in the eastern Sichuan Basin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 34(3): 471 ~ 479(in Chinese with English abstract).
- Liu Quanyou, Jin Zhijun, Wu Xiaoqi, *et al.* 2014. Discussion on the genesis of sulfide in H₂S natural gas in Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 25(1): 33 ~ 38(in Chinese with English abstract).
- Lubna Shawar, Itay Halevy, Ward Said-Ahmad, *et al.* 2018. Dynamics of pyrite formation and organic matter sulfurization in organic-rich carbonate sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 241: 219 ~ 239.
- Ma Yongsheng, Guo Tonglou, Zhu Guangyou, *et al.* 2007. Experimental simulation evidence of sulfate dissolution modification of carbonate reservoir: A case from Feixianguan Formation, east Sichuan[J]. Chinese Science Bulletin, 52(supplement 1): 136 ~ 141(in Chinese with English abstract).
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction indigenous settings old and new insights[J]. Sedimentary Geology, 140: 143 ~ 175.
- Meng Xiangjin, Hou Zengqian, Li Zhenqing, *et al.* 2006. Sulfur and lead isotope composition of the Qulong porphyry copper deposit, Tibet: Implications for the sources of plutons and metals in the deposit[J]. Acta Geologica Sinica, 80(4): 554 ~ 560(in Chinese with English abstract).
- Pierre C, Rouchy J M and Gaudichet A. 2000. Diagenesis in the gas hydrate sediments of Blake Ridge: Mineralogy and stable isotope compositions of the carbonate and sulfideminerals[A]. Paull C K, Matsu-moto R, Wallace P J, *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results[C]. 164: 139 ~ 146.
- Qin Shengfei, Li Xianqi, Xiao Zhongyao, *et al.* 2005. Geochemistry, origin and distribution of natural gases in Tarim Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 32(4): 70 ~ 78(in Chinese with English abstract).
- Ren Zhanli. 1996. Research on the relations between geothermal history and oil-gas accumulation in the Ordos basin[J]. Acta Petroli Sinica, 17(1): 17 ~ 24(in Chinese with English abstract).
- Ren Zhanli, Zhao Zhongyuan, Zhang Jun, *et al.* 1994. Research on paleo-temperature in the Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 12(1): 56 ~ 65(in Chinese with English abstract).
- Sassen R, Roberts H H, Carney R, *et al.* 2004. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: Relation to microbial processes[J]. Chem. Geol., 205: 195 ~ 217.
- Tian Ya, Du Zhili, Liu Baoxian, *et al.* 2017. Characteristics of Ordovician weathering crust reservoir in Yichuan-Huanglong area, South-eastern Ordos Basin[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 47(6): 1 620 ~ 1 630(in Chinese with English abstract).
- Toland W G. 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate [J]. Journal of American Chemical Society, 82: 1 911 ~ 1 916.
- Wang Gaoping, Wang Zhenliang, Zhao Xuejiao, *et al.* 2013. Palaeogeomorphology restoring of Ordovician weathering crust in Yan'an area, Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 31(4): 563 ~ 570(in Chinese with English abstract).
- Wang Ning. 2011. The advances in the study of microbial dolomite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(4): 783 ~ 690(in Chinese with English abstract).
- Wang Pingkang, Zhu Youhai, Lu Zhenquan, *et al.* 2014. Geochemistry and genesis of authigenic pyrite from gas hydrate accumulation system in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, northwest China[J]. Science China: Earth Sciences, 57(9): 2 217 ~ 2 231(in Chinese with English abstract).
- Worden R H, Smalley P C and Cross M M. 2000. The influence of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. Journal of Sedimentary Research, 70: 1 218 ~ 1 229.
- Xu Guosheng, Song Huanrong and Zhou Wen. 2000. Hydrochemical conditions and natural gas accumulation in the middle part gasfield of the Ordos Basin[J]. Petroleum Geology and Experiment, 22(4): 330 ~

- 335(in Chinese with English abstract).
- Yang Hua, Fu Jinhua, Wei Xinshan, *et al.* 2011. Natural gas exploration domains in Ordovician marine carbonates, Ordos Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(5): 733 ~ 740(in Chinese with English abstract).
- Yue Changtao, Li Shuyuan, Ding Kangle, *et al.* 2003. Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction of methane with solid calcium sulfate[J]. *Geochimica*, 32(6): 601 ~ 605(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xin, Zhou Yuefei, Chen Tianhu, *et al.* 2015. An experimental study of the decomposition of gypsum as the function of contacted sulfatereducing bacterium and its metabolites[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(6): 932 ~ 938(in Chinese with English abstract).
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2000. *Geochemical Studies of Stable Isotope*[M]. Beijing: Science Press, 193 ~ 247(in Chinese with English abstract).
- Zhu Dongya and Meng Qingqiang. 2010. Genesis of pyrite in Ordovician carbonate of the Tarim Basin[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(5): 516 ~ 524(in Chinese with English abstract).
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* 2005. Isotope evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the north eastern Sichuan Basin, south-western China[J]. *Science in China: Series D—Earth Sciences*, 48(11): 1 960 ~ 1 971(in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 包洪平, 杨承运, 黄建松. 2004. “干化蒸发”与“回灌重溶”——对鄂尔多斯地区东部奥陶系蒸发岩成因的新认识[J]. *古地理学报*, 6(3): 279 ~ 288.
- 蔡春芳, 李宏涛. 2005. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. *地球科学进展*, 20(10): 1 100 ~ 1 105.
- 陈安定, 李剑锋, 代金友. 2009. 论硫化氢生成的地质条件[J]. *海相油气地质*, 14(4): 24 ~ 34.
- 陈 祈, 王家生, 李 清, 等. 2007. 海洋天然气水合物系统硫同位素研究进展[J]. *现代地质*, 21(1): 111 ~ 115.
- 陈 祈, 王家生, 魏 清, 等. 2008. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中自生黄铁矿及其硫稳定同位素研究[J]. *现代地质*, 22: 402 ~ 406.
- 代金友, 何顺利, 陈安定. 2008. 靖边气田低含硫天然气成因探讨[J]. *石油天然气学报*, 4: 43 ~ 46.
- 代金友, 王蕾蕾, 李建霆, 等. 2011. 苏里格西区气水分布特征及产水类型解析[J]. *特种油气藏*, 18(2): 69 ~ 73.
- 杜春国, 郝 芳, 邹华耀, 等. 2007. 热化学硫酸盐还原作用对碳酸盐岩气藏的化学改造[J]. *地质学报*, 81(1): 119 ~ 126.
- 付金华, 郑聪斌. 2001. 鄂尔多斯盆地奥陶纪北海和祁连海演变及岩相古地理特征[J]. *古地理学报*, 3(4): 25 ~ 34.
- 何自新. 2003. 鄂尔多斯盆地演化与油气[M]. 北京: 石油工业出版社.
- 侯方浩, 方少仙, 董兆雄, 等. 2003. 鄂尔多斯盆地中奥陶统马家沟组沉积环境与岩相发育特征[J]. *沉积学报*, 21(1): 106 ~ 112.
- 侯 路, 胡 军, 汤 军. 2005. 中国碳酸盐岩大气田硫化氢分布特征及成因[J]. *石油学报*, 26(3): 26 ~ 31.
- 黄思静, 龚业超, 黄可可, 等. 2010. 埋藏历史对碳酸盐溶解-沉淀的影响——以四川盆地东北部三叠系飞仙关组和塔里木盆地北部奥陶系为例[J]. *地球科学进展*, 25(4): 381 ~ 389.
- 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 等. 2007a. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响[J]. *沉积学报*, 25(6): 815 ~ 824.
- 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 等. 2007b. 封闭系统中的白云石化作用及其石油地质学和矿床学意义: 以四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐岩为例[J]. *岩石学报*, 23(11): 2 955 ~ 2 962.
- 黄思静, 王春梅, 黄培培, 等. 2008. 碳酸盐成岩作用的研究前沿和值得思考的问题[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 35(1): 1 ~ 10.
- 林禾杰, 陈丽华. 1983. 论自生显微球体黄铁矿扫描电子显微镜研究的意义[J]. *中国科学 B 辑*, 1: 56 ~ 64.
- 刘丽红, 杜小弟, 徐守礼, 等. 2017. 四川盆地中南部寒武系白云岩特征及形成机制[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 47(3): 775 ~ 784.
- 刘丽红, 黄思静, 王春连, 等. 2010. 碳酸盐岩中方解石胶结物的阴极发光环带与微量元素构成的关系——以塔河油田奥陶系碳酸盐岩为例[J]. *海相油气地质*, 15(1): 55 ~ 60.
- 刘全有, 金之钧, 高 波, 等. 2009. 川东北地区酸性气体中 CO₂ 成因与 TSR 作用影响[J]. *地质学报*, 83(8): 1 195 ~ 1 202.
- 刘全有, 金之钧, 刘文汇, 等. 2015. 四川盆地东部天然气地球化学特征与 TSR 强度对异常碳、氢同位素影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 34(3): 471 ~ 480.
- 刘全有, 金之钧, 吴小奇, 等. 2014. 四川盆地含 H₂S 天然气中硫化物成因探讨[J]. *天然气地球科学*, 25(1): 33 ~ 38.
- 马永生, 郭彤楼, 朱光有, 等. 2007. 硫化氢对碳酸盐储层溶蚀改造作用的模拟实验证据——以川东飞仙关组为例[J]. *科学通报*, 52(增刊 1): 136 ~ 141.
- 孟祥金, 侯增谦, 李振清. 2006. 西藏驱龙斑岩铜矿 S、Pb 同位素组成: 对含矿斑岩与成矿物质来源的指示[J]. *地质学报*, 80(4): 554 ~ 558.

- 秦胜飞, 李先奇, 肖中尧, 等. 2005. 塔里木盆地天然气地球化学及成因与分布特征[J]. 石油勘探与开发, 32(4): 70~78.
- 任战利. 1996. 鄂尔多斯盆地热演化史与油气关系的研究[J]. 石油学报, 17(1): 17~24.
- 任战利, 赵重远, 张 军, 等. 1994. 鄂尔多斯盆地古地温研究[J]. 沉积学报, 12(1): 56~65.
- 田 亚, 杜治利, 刘宝宪, 等. 2017. 鄂尔多斯盆地东南部宜川-黄龙地区奥陶系风化壳储层发育特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 47(6): 1 620~1 630.
- 王高平, 王震亮, 赵雪娇, 等. 2013. 鄂尔多斯盆地延安地区奥陶系风化壳古地貌恢复[J]. 沉积学报, 31(4): 563~570.
- 王 宁. 2011. 微生物成因白云石研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 30(4): 683~690.
- 王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 2014. 祁连山冻土区天然气水合物成藏体系中自生黄铁矿地球化学特征与成因探讨[J]. 中国科学: 地球科学, 44: 1 283~1 297.
- 徐国盛, 宋焕荣, 周 文. 2000. 鄂尔多斯盆地中部气田水化学条件与天然气聚集[J]. 石油实验地质, 22(4): 330~335.
- 杨 华, 付金华, 魏新善, 等. 2011. 鄂尔多斯盆地奥陶系海相碳酸盐岩天然气勘探领域[J]. 石油学报, 32(5): 733~740.
- 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 等. 2003. 甲烷和固态硫酸钙的热化学还原反应模拟实验初步研究[J]. 地球科学, 32(6): 601~605.
- 张 鑫, 周跃飞, 陈天虎, 等. 2015. 硫酸盐还原菌及其代谢物的接触作用影响石膏分解的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 34(6): 932~938.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 193~247.
- 朱东亚, 孟庆强. 2010. 塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩中黄铁矿的成因[J]. 岩石矿物学杂志, 29(5): 516~524.
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 2005. 川东北地区飞仙关组高含 H_2S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. 中国科学 D 辑(地球科学), 48(11): 1 960~1 971.